

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62004750 A

(43) Date of publication of application: 10.01.87

(51) Int. Cl

C08L101/00

C08K 7/06

(21) Application number: 60144346

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC TOYOTA MOTOR CORP

(22) Date of filing: 01.07.85

(72) Inventor: INA HAJIME  
KAMO TAKASHI

(54) COMPOSITION HAVING POSITIVE  
TEMPERATURE COEFFICIENT AND  
PRODUCTION THEREOF

below white 60W70% thereof is composed of particles having a particle size of 250 $\mu$ m or above and the average particle size thereof is 400W500 $\mu$ m with short carbon fiber having an average length of 0.05W1mm and a diameter of 3.W20 $\mu$ m, is put into a mold and pressed under a load of 5ton to obtain a molding. The molding is heat-treated at a temp. of the m.p. of the polymer powder for one hr to obtain a compsn. having a positive temp. coefficient, in which a chain of electrically conductive paths having a three-dimensional network structure, composed of carbon fiber is formed in the crystalline polymer matrix.

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a compsn. having a positive temp. coefficient, by pressure-molding a composite powder of a crystalline polymer powder and short carbon fiber and heat-treating the molding.

CONSTITUTION: A powder mixture, obtd. by mixing a crystalline polymer powder (e.g. PE) having such a particle size distribution that 30W40% of the powder is composed of particles having a particle size of 250 $\mu$ m or

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A) 昭62-4750

⑲ Int.Cl.

C 08 L 101/00  
C 08 K 7/06

識別記号

CAM

庁内整理番号

6845-4J

⑳ 公開 昭和52年(1987)1月10日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

㉑ 発明の名称 正温度係数組成物及び製造法

㉒ 特願 昭60-144346

㉓ 出願 昭60(1985)7月1日

㉔ 発明者 伊奈一 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉕ 発明者 加茂尚 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

㉖ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉗ 出願人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

㉘ 代理人 弁理士 高橋祥泰 外2名

明細書

1. 発明の名称

正温度係数組成物及び製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶性重合体と平均長さ0.05~1mm, 直径3~20μmの炭素短纖維とから成ることを特徴とする正温度係数を有する重合体組成物。

(2) 結晶性重合体の粉体と平均長さ0.05~1mm, 直径3~20μmの炭素短纖維とを混合して該重合体と該炭素短纖維との複合粉体を形成する工程と, 該複合粉体を加圧成形して成形体を形成する工程と, 該成形体に熱処理を施す工程とから成ることを特徴とする正温度係数を有する重合体組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の温度範囲に達すると、その抵抗値が温度上昇と共に急激に増加する性質、即ち正の温度係数（以下、PTC特性をいう）を有する重合体組成物及びその製造方法に関する。

ポリエチレンあるいはナイロン等の結晶性重合体に、たとえばカーボンブラックあるいは金属微粉末等の粒子形状の粉末を充填導電材として混入した重合体組成物が、上記PTC特性を有していることは公知であり、たとえば、特公昭50-33707号公報や特公昭56-10352号公報などに開示されている。これらの重合体組成物がPTC特性を有するのは、その中の樹脂である結晶性重合体が融点において結晶質から非晶質に転換する際に急激な体積増加を示し、この体積増加により、結晶性重合体に混入した充填導電材の粒子相互の間隔が増大して、粒子間の抵抗が急激に増大するものとされている。

この抵抗率が急激に増大し始める温度を「転移温度」、室温での抵抗率を「初期抵抗率」、抵抗率が急激な変化を示す温度範囲内の最大の抵抗率

を「最大抵抗率」、「初期抵抗率」に対する「最大抵抗率」の比を「抵抗率比」と称する。このPTC特性の現象を利用して、ヒーターなどの自己温度制御器あるいは温度検出器に用いられている。これらに利用し得るには、伝導温度での抵抗率の立ち上がりが急で、しかも初期抵抗率ができるだけ小さいことが必要である。

しかしながら、従来のものは、結晶性重合体に混入するカーボンブラックあるいは金属微粉末の形状が粒子であり、次に示す様な問題点がある。すなわち、第3図に示す様に初期抵抗率を小さくすると抵抗率比が小さくなり、さらに最大抵抗率を示す温度以上に昇温すると抵抗率は逆に低下し、重合体組成物も熱変形を起し易くなり、自己温度制御器等には適用することはできない。なお第3図は高密度ポリエチレンとカーボンブラックとの均一混練組成物の温度と抵抗率との関係を示す図である(実施例参照)。

そこで本発明者らは上記の問題点を解消する目的で結晶性重合体に混入する充填導電材として炭

素短纖維を用いることにより格段にPTC特性が向上することを見出した。しかしながら炭素短纖維は高価である。従来の様に重合体マトリックス中に均一分散させる方法では、充分低い初期抵抗率を得るには大量の炭素短纖維の混入が必要になる。そのため少量の炭素短纖維を有効に使用するには重合体マトリックス中で炭素短纖維が導電行路連鎖を効率的に形成する様にしなければならない。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は少量の炭素短纖維を有効に使用し、PTC特性に優れた重合体組成物及びその製造方法を提供しようとするものである。

[問題点を解決するための手段]

本第1発明の正温度係数を有する重合体組成物は、結晶性重合体と平均長さ0.5~1mm、直徑3~20μmの炭素短纖維とから成ることを特徴とするものである。

本発明の重合体組成物は重合体マトリックス中に炭素短纖維の三次元のミクロ網目状構造の導電

行路連鎖が形成されたものである(第1図参照)。

本発明において、結晶性重合体とは、ポリエチレン、ポリアプロビレン等を意味する。また炭素短纖維は平均長さが0.5~1mm、直徑が3~20μmの範囲内にしなければならない。上記範囲外のものでは三次元のミクロ網目状構造の導電行路連鎖が形成されるのが困難である。

また本第2発明の正温度係数を有する重合体組成物は、結晶性重合体の粉体と平均長さ0.5~1mm、直徑3~20μmの炭素短纖維とを混合して該重合体と該炭素短纖維との複合粉体を形成する工程と、該複合体を加圧成形して成形体を形成する工程と、該成形体に熱処理を施す工程とから成ることを特徴とするものである。

上記複合粉体を形成する工程では、結晶性重合体の粉体と炭素短纖維を単に均一に混合するばかりでなく、炭素短纖維が結晶性重合体の粉体表面につきささった複合粉体を形成させることが重要である。混合する手段としては、擂碎機などの粉碎混合機を使用することができる。

ここで結晶性重合体の粉体とは、ポリエチレン、ポリアプロビレン等の粉状体を意味する。多くの結晶性重合体の製造原形態は粉状となっているが、本発明ではかかる製造原形態の粉体をそのまま使用することができる。粉体の粒度については、形成する成形体の機械的強度の向上のためには、細かければ細い程好ましいが、同時に炭素短纖維の配合量を増加する必要がある。炭素短纖維の配合量もあまり多くなく且つ曲線的強度も高くするためにには、粒度分布の巾の大きい結晶性重合体の粉末を使用するのが好ましい。例えば製造原形態の高密度ポリエチレンの粉末は、粒径250μm未満の微粉体50~40%，250μm以上の粗大粉体60~70%，平均粒径400~500μmであるが、この様な粒度分布巾の広い粉体の使用が好ましい。また炭素短纖維の長さも均一である必要はない。結晶性重合体粉体と炭素短纖維の配合割合については組成物の所望の初期抵抗率に応じて任意に選択することができる。すなわち、炭素短纖維の配合割合を高くするほど組成物の初期

抵抗率は増加する。

成形工程は、該混合粉体を成形金型内に入れ加圧圧密化し、結晶性重合体マトリックス中に炭素短纖維の三次元ミクロ網目状構造の導電行路連鎖を有した圧密成形体を得る工程である。この加圧成形は通常の場合室温下で実施できる。加圧成形時の圧力は大きければ大きい程好ましいが、次の熱処理工程への移送中に形状の崩れない程度の強度の圧密成形体が得られるに足りる圧力であればよい。通常 5 ton/cm<sup>2</sup> 程度で行われる。圧密成形体の結合力を高くする等の目的のために、加温下で加圧成形することも可能である。しかし加温のため原料混合粉体の流動化は避けねばならない。

熱処理工程は、圧密化された成形体を高温下に保持し成形された形状を保持しつつ、結晶性重合体粉体同志を接合するものである。熱処理温度は該結晶性重合体の融点前後（例えばポリエチレンの場合 130°C 程度）が、また熱処理時間は 1 時間前後が各々一応の目安となる。しかし重合体の分子量が非常に高いためとか、架橋を施したため

横膨張した際、該組成物中に炭素短纖維によって形成されている導電行路連鎖の切断確率あるいは炭素短纖維間隔の拡大率は、非常に大きなものになり、抵抗率の変化も大きなものになる。つまり、転移温度域で大きな PTC 特性をもたらすと考えられる。

また本第 1 発明の重合体組成物は、それぞれの温度域において安定な抵抗率を有している。

本第 2 発明によれば、前記第 1 発明に示した優れた重合体組成物を製造することができる。

また本第 2 発明によれば、結晶性重合体の重合体マトリックス中に炭素短纖維の三次元ミクロ網目状構造を有した組成物をつくることにより、炭素短纖維が導電行路連鎖を形成するのを効率的に行わせることができ。それ故、使用する炭素短纖維の量が少なくてよく、安価に重合体組成物を製造することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

とかで、流動性が乏しい等の場合には融点より 30 °C 以上も高い温度で熱処理することも可能である。かかる場合には熱処理時間も短縮できる。また成形工程で加温下で加圧成形し、成形体の強度が充分あれば熱処理工程を省略することも可能である。

#### 〔発明の効果〕

本第 1 発明によれば、PTC 特性に優れた重合体組成物を提供することができる。これは平均長さが 0.05 ~ 1 mm、直径 3 ~ 20 μm の非常に小さな炭素短纖維を使用したためである。すなわち、公知の様に結晶性重合体は結晶が非晶質に転換する際に大きな体積膨張をする。本発明でいう「転移温度域」は、この非晶質に転換する際の温度範囲に相応するものである。PTC 特性はかゝる体積膨張の際の充填導電材間の接触の消失あるいは間隔の拡大により生じるものであるとされている。本発明の充填導電材は、形状が短纖維であるため該組成物中の単位体積当たりの炭素短纖維の接触点数は従来の様にカーボンブラックを用いた場合よりも多い。それ故転移温度域で結晶性重合体が体

結晶性重合体粉体として製造原形態の高密度ポリエチレンの粉体を用いた。このポリエチレン粉体の粒度分布は、粒径 500 μm 以上のもの 30 %, 250 ~ 500 μm 35 %, 150 ~ 250 μm 17 %, 150 μm 以下 18 % である。炭素短纖維は直径 1.05 μm、長さは 20 μm から 2 mm までの分布をもつて平均長さ 0.70 mm (吳羽化学工業株式会社、M-2078) のものを用いた。炭素短纖維の配合割合は炭素短纖維が容量 % で 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 % となるように 9 種類とした。所要量ずつのポリエチレン粉体と炭素短纖維を 1 時間攪拌し原料混合粉体を調製した。1 時間の攪拌操作で、全ポリエチレン粉体は多数の炭素短纖維が表面に突き刺った複合粉体になっていることを光学顕微鏡で確認した。次に成形金型内に上記複合粉体を入れ室温下で 5 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で直径 20 mm、厚さ 5 mm の円盤状圧密成形体を作製した。続いてこの圧密成形体を 134°C で 1 時間熱処理し、本発明にかかる重合体組成物を形成した。該重合体組成物の断面

組織の光学顕微鏡写真(50倍)を第1図に示す。そしてこの熱処理体の両端面に導電性塗料を塗布して測定に用いた。

またカーボンブラック(電気化学工業㈱、デンカブラック)との均一混練組成物を比較のためつくれた。カーボンブラックの配合割合はポリエチレン粉体100%に対し20, 30, 40, 50, 60, 70%の6種類とした。所要量ずつのポリエチレン粉体とカーボンブラックをパンパリー・ミキサーで混練後、厚さ2mmにホットプレス成形した。次にこの成形品より長さ50mm, 幅10mmの短冊形状に切り出し、両端に導電性塗料を塗布して測定試片とした。

両箇測定試片とも恒温器内に置き所定温度下で一定値に収斂したときの抵抗値を測定した。測定は順次室温より高温側へと行った。

その結果を第2図に示す。なお第2図は本発明のポリエチレン組成物及び比較用ポリエチレン組成物についての初期抵抗値に対する抵抗率比の大きさを示す図である。

炭素繊維の配合割合は炭素繊維が容積%で、10, 15, 20, 25, 30, 35%となるように6種類とした。

次に緻密に成形体の容積に相当する量の上記複合粉体を吻合型金型に入れ室温で加圧後、加圧状態のまま該EVAの融点の75°Cまで昇温加熱後急冷し、厚さ2mm、直径100mmの円盤形状成形体を作製し、本発明のEVA組成物とした。

また比較のため、上記EVA粉体とカーボンブラックを用いて、実施例1の比較用組成物と同じにして比較用EVA組成物を作製した。なおカーボンブラックの配合割合はEVA100%に対し50, 40, 30, 20, 10, 0%の6種類とした。

上記両箇組成物とも長さ50mm, 幅10mmの短冊状に切り出し、実施例1と同じにして抵抗値を測定した。その結果を第4図の本発明のEVA組成物及び比較用EVA組成物についての初期抵抗値に対する抵抗率比の大きさを表わす図に示す。

第4図より明らかのように本発明のEVA組成

また第3図に上記比較用ポリエチレン組成物についての温度による抵抗率の変化を示す。左の図中曲線C1~C6はそれぞれ高密度ポリエチレン100%に対してカーボンブラックを20, 30, 40, 50, 60, 70%配合したものである。

第2図より明らかのように本発明のポリエチレン組成物は比較用組成物に比して、優れたPTC特性を有していることがわかる。

#### 実施例 2

本実施例では成形工程と熱処理工程とを同時に行なった例を示す。

エチレン-酢酸ビニル共合体(EVA)粉体と炭素短繊維との複合粉体を実施例1と同様に成型した。EVAは酢酸ビニル含有率7.5モル%のものを用い、その粉体の粒度分布は500μm以上31%, 250~500μm 37%, 150~250μm 19%, 150μm以下 13%である。炭素短繊維(興羽化学工業㈱, M-2019)は直径10.5μm、長さ20μmから300μmまでの分布をもった平均長さ0.13mmのものを用いた。炭

物は比較用組成物に比して、優れたPTC特性を有していることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における本発明の重合体組成物の断面組織を示す光学顕微鏡写真(50倍)、第2図及び第4図はそれぞれ実施例1と実施例2における重合体組成物の初期抵抗率と抵抗率比との関係を示す図、第3図は従来の重合体組成物の温度と抵抗率との関係を示す図である。

#### 特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

トヨタ自動車株式会社

#### 代理人

弁理士 高橋洋美

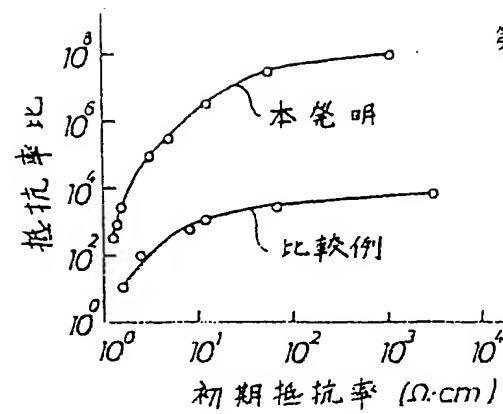
(外2名)



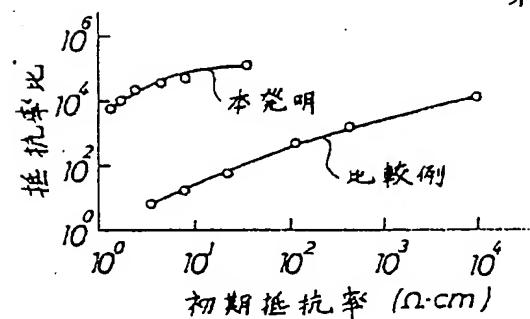
第 1 図



第 2 図



第 4 図



第 3 図

